Über
Stilben-o-o′-dicarbonsäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Robert Ernest Meyer

von Kirchdorf (Bern).

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1922.

Über
Stilben-o-o′-dicarbonsäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Robert Ernest Meyer

von Kirchdorf (Bern).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1922.

Herrn Robert Ernest Meyer wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 2. Mai 1922 erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden

1. in der chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

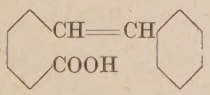
Basel, den 2. Mai 1922.

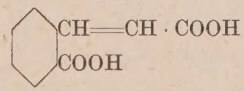
Prof. Dr. *H. Hassinger*, Dekan.

Die vorliegende Arbeit ist bereits im wesentlichen in den Helvetica Chimica Acta, Vol. V, 28—59 (1922), erschienen.

Über Stilben-o-o′-dicarbonsäure

Die vorliegende Arbeit behandelt eine Reihe von Derivaten der Stilben-o-o′-dicarbonsäure (Formel III), deren Studium ich von dem Gesichtspunkt aus unternahm, zu prüfen, ob man ihre Äthylendoppelbindung in eine Acetylenbindung verwandeln kann, d. h. ob sich die noch unbekannte Tolan-o-o′-dicarbonsäure (IV) aus ihr gewinnen lässt. Verbindungen mit Carboxyl in Orthostellung zur Acetylengruppe sind meines Wissens noch nicht bekannt; ihre Darstellung würde wegen der zu erwartenden Umlagerungen wie auch in anderer präparativer Hinsicht Interesse verdienen. Als Ausgangsmaterial für orthocarboxylierte Acetylenderivate des Typus $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot R$ kommen neben der Stilbendicarbonsäure noch die beiden Säuren



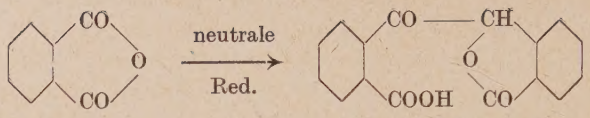


Stilben-o-monocarbonsäure und Zimt-o-carbonsäure sowie ähnliche Verbindungen in Betracht, doch habe ich, abgesehen von einigen Versuchen mit p-Nitro-o-cyanstilben (V) mich zunächst nur mit der Stilben-o-o′-dicarbonsäure beschäftigt, welche nach der im experimentellen Teil beschriebenen Darstellungsmethode eine der leichtest zugänglichen o-o′-Verbindungen der Stilbenreihe geworden ist. Sie entsteht durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Hydrodiphtallactonsäure[1]) (Formel II), welche ich in sehr guter Ausbeute durch alkalische Zinkstaubreduktion von Diphtalyl-lactonsäure (I) erhielt[2]); letztere wird nach *A. Reissert*[3]) durch neutrale Zinkstaubreduktion des Phtalsäureanhydrids gewonnen.

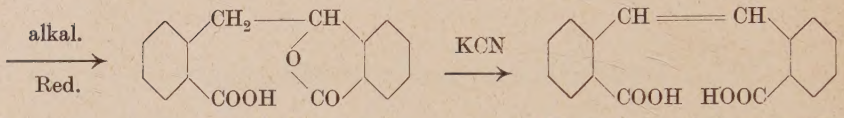
[1]) *Hasselbach*, A. **243**, 258 (1888); siehe auch *Gabriel* und *Posner*, B. **27**, 2503 (1894).

[2]) *Graebe* und *Schmalzigaug* reduzierten Diphtalyl zu Hydro-diphtallactonsäure, A. **228**, 139 (1885).

[3]) B. **46**, 1487 (1913).

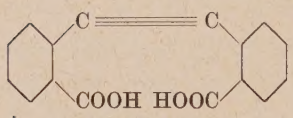


I. Diphtalyllactonsäure

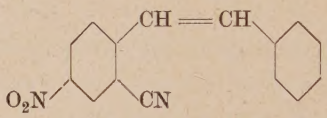


II. Hydrodiphtal-lactonsäure

III. Stilben-o-o′-dicarbonsäure



IV. Tolan-o-o′-dicarbonsäure

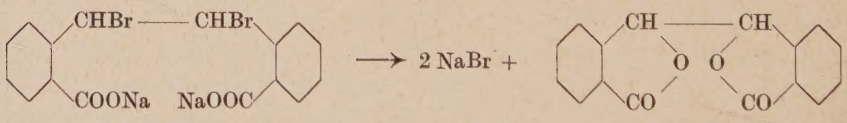


V. p-Nitro-o-cyanstilben

Die übliche Methode zur Einführung einer Acetylenbindung besteht bekanntlich in der Addition von Halogen an die Äthylenbindung und darauffolgender Abspaltung von zwei Molekeln Halogenwasserstoff; die praktische Ausführung ergab aber bei der Stilben-o-o′-dicarbonsäure eine Reihe von Ausweichreaktionen, welche in den meisten Fällen zu ringförmigen Verbindungen von lactonartiger Struktur führten.

Die Chlorierung der freien Stilben-o-o′-dicarbonsäure verläuft nicht einheitlich [1]).

Sehr leicht wird das Natriumsalz der Stilbendicarbonsäure in wässriger Lösung bromiert, doch ist die Neigung des primär wohl entstehenden Dibromids (Formel VII) zur Bildung eines stabilen Fünfringes so gross, dass es spontan Natriumbromid abspaltet und in das entsprechende Dilacton, das Hydrodiphtalyl (VIII) übergeht.



VII.

VIII.

Hydrodiphtalyl tritt bei zahlreichen in dieser Gruppe von Orthoverbindungen beobachteten Reaktionen als Haupt- oder Nebenprodukt auf, wo irgend die Möglichkeit zu seiner Bildung gegeben ist. Es entsteht in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Reduktion der Diphtalyl-lactonsäure (und des Diphtalyls) zu Hydrodiphtallactonsäure. Ferner beobachtete *Ephraim*[2]), dass bei dem Versuch, Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure (XIV) mit Alkohol und Chlorwasserstoff oder über das Silber-

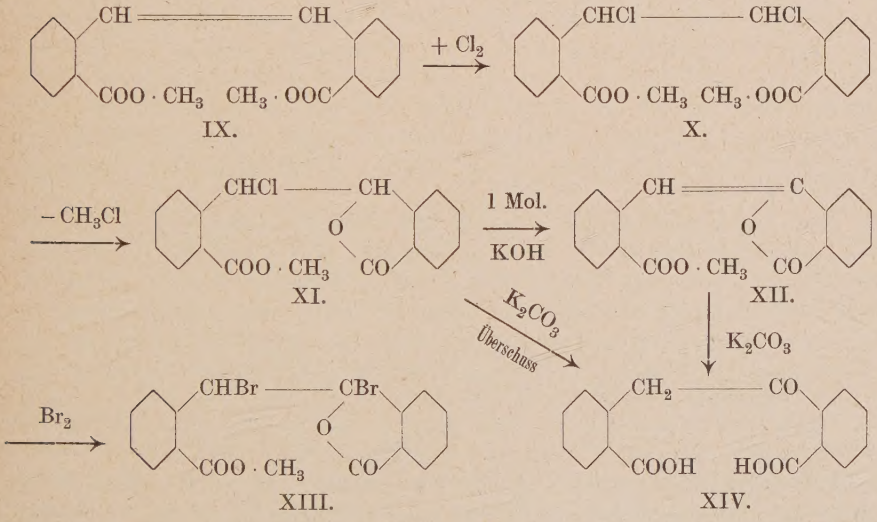
[1]) Bearbeitet von *Ruggli* und *Hubert*, Helv. Ch. Acta V, 30, 42 (1922).

[2]) B. **24**, 2823 (1891).

salz mit Methyljodid zu verestern, sich statt des Esters ein inneres Anhydrid vom Smp. 260° bildet; dasselbe Produkt erhielten *Gabriel* und *Leupold*[1]) durch Erhitzen von Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure; die Produkte beider Provenienz konnte ich als Hydrodiphtalyl erweisen. Weiterhin ist auch das von *Ephraim* bei der Darstellung von Desoxybenzoïn-dicarbonsäure erhaltene Nebenprodukt[2]) $C_{16}H_{10}O_4$ gleichfalls Hydrodiphtalyl, denn der Autor erhielt daraus durch Kalilauge eine Säure $C_{13}H_{12}O_5$, deren Smp. ca. 196° der Desoxybenzoïn-dicarbonsäure als „erster Schmelzpunkt" zukommt. In *Richter's* Lexikon der Kohlenstoffverbindungen[3]) sind also unter $C_{16}H_{10}O_4$ die Nummern 12 und 20 mit unter Hydrodiphtalyl zu registrieren, ebenso unter $C_{16}H_{12}O_5$ No. 34 mit unter Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure einzureihen.

Endlich konnte ich noch das schwerlösliche Nebenprodukt, welches bei der Darstellung von Phtalid durch Reduktion von Phtalimid nach *A. Reissert*[4]) entsteht und bereits vom Autor als wahrscheinlich in die Reihe der Diphtalylverbindungen gehörig betrachtet wurde, als Hydrodiphtalyl nachweisen.

In der Hoffnung, den Ringschluss durch Verschliessung der Carboxylgruppen vermeiden zu können, untersuchte ich den Dimethylester der Stilbendicarbonsäure. Derselbe addiert äusserst leicht Chlor, doch ist die Neigung zum Ringschluss auch hier so gross, dass das zu erwartende Dichlorid (X) selbst beim Arbeiten unter Eiskühlung spontan Methylchlorid abspaltet und in sein Monolacton, den Methylester einer Chlorhydrodiphtallactonsäure (XI) übergeht.



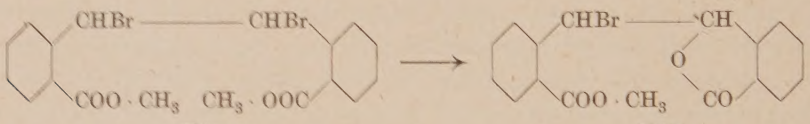
Aus dem Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-ester (XI) habe ich durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit einer Molekel Kaliumhydroxyd

---

[1]) B. **31**, 2653 (1898).
[2]) B. **24**, 2827 (1891).
[3]) III. Auflage.
[4]) B. **46**, 1489 (1913).

den Benzalphtalid-o-carbonsäure-methylester (XII) erhalten, welcher noch durch sein Dibromid (XIII) weiter charakterisiert wurde. Lässt man überschüssiges Alkali, am besten in Form von Kaliumcarbonat, auf Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-ester (XI) oder Benzalphtalid-o-carbonsäure-ester (XII) einwirken, so erhält man unter Verseifung und Aufsprengung des Lactonringes Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure (XIV), welche zweckmässig auf diese Weise dargestellt werden kann.

Addiert man zu Stilbendicarbonsäure-ester an Stelle von Chlor das schwerere Brom, so lässt sich aus dem Methylester (schlechter aus dem Äthylester) wenigstens in einer Ausbeute von 50 bis 70 % das normale Dibromid des Esters (Formel XV) in krystallisierter Form erhalten. Der Rest der Substanz geht auch hier unter Abspaltung von Methylbromid durch Lactonbildung verloren, indem sich der Ester einer Bromhydrodiphtal-lactonsäure (XVI) bildet.



XV. XVI.

Die Einwirkung von Alkalien auf das Stilbendicarbonsäure-dimethylester-dibromid (XV)[1] führte zu einer neuen Darstellungsmethode von Desoxybenzoin-o-o′-dicarbonsäure (XIV). — Diese Säure ist schon von verschiedenen Autoren, zum Teil ohne gegenseitige Kenntnis ihrer Arbeiten, erhalten worden; da jedoch ihr Smp. verschieden angegeben wird, habe ich die meisten Angaben über diese Säure nachgeprüft. Wahrscheinlich isolierte als erster *Ador*[2]) die Säure aus einem Gemisch von Nebenprodukten, die er bei der Darstellung von Diphtalyl aus Phtalsäurechlorid durch Erhitzen mit Silberpulver erhielt.

Dann erhielt sie *Hasselbach*[3]) durch Erhitzen von Hydrodiphtalyl mit Kalilauge und nannte sie als Anhydrid der zuerst entstehenden, aber nur in Salzen beständigen Dioxydibenzyldicarbonsäure „Dehydro-dioxydibenzyl-diorthocarbonsäure". Durch Erhitzen der Säure erhielt er wieder Hydrodiphtalyl. Später stellte *Ephraim*[4]) die gleiche Säure aus Phenylessig-o-carbonsäure durch Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid her und gab ihr den endgültigen Namen Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure. Als Smp. wurde 238—239° angegeben, doch stellten *Gabriel* und *Leupold*[5]) später fest, dass dieser Smp. einer bereits umgewandelten Verbindung angehört. Eine auf 240° erhitzte Probe Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure erwiesen die letztgenannten Autoren als ein Gemisch von Hydrodiphtalyl und einer einbasischen ungesättigten Säure, der Benzalphtalid-o-carbonsäure. Sie erhielten durch Kochen von Hydrodiphtalyl und ebenso von Benzalphtalid-o-carbonsäure mit Lauge wiederum Desoxybenzoïn-dicarbonsäure; dieselbe

[1]) Vergleiche die systematischen Versuche von *Lossen*, A. **272**, 127 (1892); **292**, 295 (1896); **342**, 112 (1905).

[2]) A. **164**, 253 (1872).

[3]) A. **243**, 266 (1888).

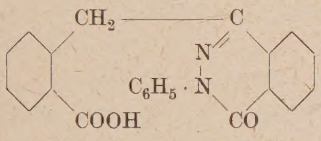
[4]) B. **24**, 2821 (1891).

[5]) B. **31**, 2653 (1898).

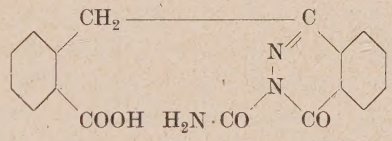
sinterte schon unterhalb 180°, erstarrte wieder, sinterte von neuem oberhalb 210° und schmolz gegen 230° zu einer gelben Flüssigkeit, in welcher erst gegen 240° die letzten Krystalle verschwanden. Trotz dieser Mitteilung wurde in den Handbüchern der Smp. 238° beibehalten. — Zur Charakterisierung meiner verschiedenen Präparate habe ich auch das Oximidolacton vom Smp. 230° benutzt, welches von *Ephraim* durch Einwirkung von Hydroxylamin erhalten worden war.

Die nach meinem Verfahren dargestellte Desoxybenzoïn-dicarbonsäure ist sehr rein; ich konnte mit meinem Präparat die Angaben von *Gabriel* und *Leupold* über die Umwandlung der Säure beim Erhitzen und über den Smp. im wesentlichen bestätigen; in dem auf 160° vorgewärmten Apparat begann die Säure bei 180° an den Wandungen zu sintern und schmolz bei 193° unter deutlicher Zersetzung; bei weiterem Erhitzen wurde die Probe sofort wieder fest, begann oberhalb 216° von neuem zu sintern, schmolz zum Teil bei 222° und vollständig bei 245°.

Endlich habe ich die Säure noch durch Darstellung zweier Phtalazone gekennzeichnet; bei Einwirkung von Phenylhydrazin geht sie in 1-Benzyl-o-carbonsäure-3-phenylphtalazon (XXI), bei Einwirkung von Semicarbazid in 1-Benzyl-o-carbonsäure-3-carbamidphtalazon (XXII) über.



XXI.



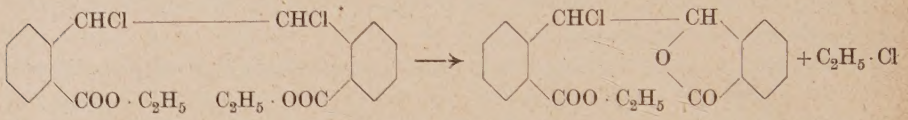
XXII.

Um die Einwirkung tertiärer Amine auf das Dibromid des Stilbendicarbonsäure-esters (XV) zu untersuchen, liess ich Pyridin und Triäthylamin einwirken. Pyridin spaltet nicht Bromwasserstoff, sondern Brom ab unter Rückbildung des Stilbendicarbonsäure-esters; wasserfreies Triäthylamin wirkt erst gegen 170° und dann in gleicher Weise wie Pyridin. Diese Beobachtung erklärt sich durch die von *P. Pfeiffer*[1]) gefundene Regel, dass von den beiden stereoisomeren Stilbendibromiden nur das tiefer schmelzende (β-)Dibromid Bromwasserstoff abspaltet, während das höher schmelzende (α-)Dibromid bei Einwirkung von Pyridin oder oft auch durch Alkali unter Abspaltung von Brom wieder in das betreffende Stilben zurückverwandelt wird. Da nun sehr oft, auch in dem von mir untersuchten Fall, nur ein Dibromid (wohl das höherschmelzende) erhältlich ist, so versprach eine weitere Untersuchung der Bromide keinen Erfolg.

Ich kehrte daher zu den Dichloriden zurück und suchte die beim Methylester beobachtete unerwünschte Ringschliessung (Formel X

[1]) B. **45**, 1810 (1912).

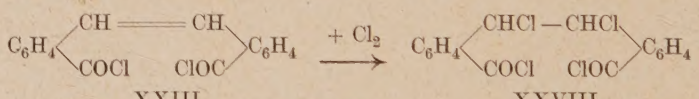
→ XI) durch Verwendung schwererer Estergruppen zu vermeiden. Der Äthylester geht bei Einwirkung von Chlor unter analoger Abspaltung von Äthylchlorid in Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-äthylester über:



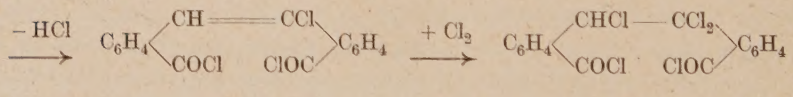
Vom Amylester konnte ich bei der Chlorierung auch unter guter Kühlung nur ein helles Harz erhalten; der auftretende Geruch nach flüchtigen Amylverbindungen weist auch hier auf Abspaltung von Amylchlorid hin. Auch aus dem Phenylester wurden bei zahlreichen Versuchen keine krystallisierten Chloride erhalten.

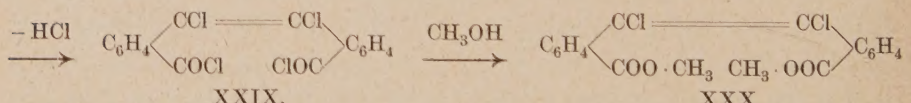
In der Hoffnung, bei andern Derivaten fassbare Chloradditionsprodukte zu erhalten, stellte ich mit Hilfe von Thionylchlorid das krystallisierte Säurechlorid (XXIII) und aus diesem das Amid, Anilid und Methylanilid dar, erhielt aber aus den Stickstoffverbindungen nur harzige Chlorierungsprodukte. Da in den letzteren Fällen die leichte Substituierbarkeit der Anilidgruppe störend sein konnte, untersuchte ich noch das p-Brommethylanilid, aber mit gleichem Ergebnis.

Ich liess nun auf das Säurechlorid Chlor einwirken, weil hier keine Gefahr einer Lactonisierung vorliegt, wenigstens solange die Säurechloridgruppe erhalten bleibt. In der Tat weist das Ergebnis auf folgenden Reaktionsverlauf hin:

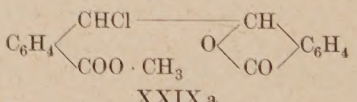


XXIII. XXVIII.





XXIX. XXX



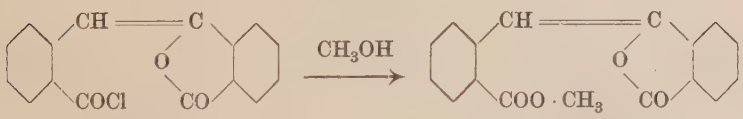
XXIX a.

Bei der Chlorierung in der Wärme konnte ich das Endprodukt (XXIX) nach Umsetzung mit Methylalkohol als Ester der Dichlorstilben-o-o′-dicarbonsäure (XXX) fassen, dessen Konstitution daraus hervorgeht,

dass das an der Äthylenbindung haftende Chlor im Gegensatz zu den in dieser Arbeit beschriebenen Additionsprodukten nicht reaktionsfähig ist. Die Einwirkung von Zinkstaub auf diese Verbindung ergab in Alkohol Stilben-o-o′-dicarbonsäure-dimethylester; in hydroxylfreien Lösungsmitteln konnte keine Reaktion erzielt werden. Die Chlorierung in der Kälte führte zu einem andern Produkt, welches jedenfalls einer früheren Reaktionsstufe (XXVIII) entspricht, da es bei Umsetzung mit Methylalkohol in Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-methylester (XXIX a) übergeht, welcher auch durch Chloraddition an Stilbendicarbonsäure-ester unter Abspaltung von Methylchlorid erhalten wurde.

Endlich habe ich noch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure untersucht. Desoxybenzoïn wird durch Phosphorpentachlorid bekanntlich in Monochlorstilben[1]) $C_6H_5 - CH = CCl - C_6H_5$ übergeführt, indem es entweder von vornherein als Enol reagiert oder indem sich zuerst ein Dichlorid $C_6H_5 - CH_2 - CCl_2 - C_6H_5$ bildet, welches Chlorwasserstoff abspaltet. Bei analogem Reaktionsverlauf war aus Desoxybenzoïn-dicarbonsäure das Säurechlorid der Chlorstilben-o-o′-dicarbonsäure (XXX a) zu erwarten, in welchem auch nach Verwandlung der Säurechloridgruppen in Estergruppen keine Lactonisierung mehr zu erwarten war, da das mittlere Chlor an einer Doppelbindung steht. Der Versuch zeigte aber, dass die eine der wohl zunächst gebildeten Säurechloridgruppen mit der Mittelgruppe $-CH_2-CO-$ beziehungsweise $-CH=C(OH)-$ einen Lactonring schliesst, bevor die letztere Zeit hat, ihrerseits mit Phosphorpentachlorid zu reagieren, so dass ein Monolacton (XXXI) entsteht, welches ich in Form seines Methylesters (XXXII) d. h. als Benzalphtalid-o-carbonsäure-ester isolierte.

XXX a



XXXI. XXXII.

Dieser Ester stimmte in jeder Hinsicht mit dem oben auf anderem Wege erhaltenen Benzalphtalid-o-carbonsäure-ester überein, auch die Dibromide wurden identifiziert. Zum Schlusse verweise ich hinsichtlich

[1]) *Zinin*, **A. 149**, 376 (1869).

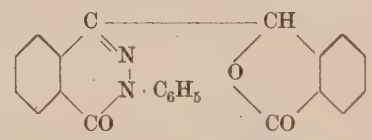
einer Reihe weiterer Substanzen, die hier nicht mehr besprochen werden sollen, auf den experimentellen Teil, der vollständig wiedergegeben wurde.

Experimentelles.

Diphtalyl-lactonsäure (I).

Die Darstellung erfolgt nach *Reissert*[1]) durch Reduktion von Phtalsäure-anhydrid mit Zinkstaub in neutraler wässrig-alkoholischer[2]) Lösung in Gegenwart von Calciumchlorid. Im Interesse der Ausbeute ist darauf zu achten, dass das Anhydrid keine oder möglichst wenig freie Phtalsäure enthält. — Ein Versuch, die Diphtalyl-lactonsäure zu verestern, ergab hauptsächlich Diphtalyl; ich habe sie daher durch ihr Phtalazon näher charakterisiert.

Phtalazon aus Diphtalyl-lactonsäure (1-Phtalido-3-phenylphtalazon).



2 gr durch Umfällen aus alkalischer Lösung mit Säure gereinigte Diphtalyl-lactonsäure werden mit 3 gr Phenylhydrazin in 50 cm³ Alkohol zwei Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die Säure löst sich langsam auf und beim Stehen über Nacht krystallisiert eine geringe Menge des Phtalazons in feinen Nädelchen. Das Reaktionsprodukt wird durch Zusatz von verdünnter Salzsäure vollständig gefällt und zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins mehrere Male mit verdünnter Salzsäure, dann zur Entfernung unangegriffener Diphtalyl-lactonsäure mit Ammoniak gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Weisse, seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Smp. 207°.

0,2022 gr Subst. gaben 0,5512 gr CO_2 und 0,0738 gr H_2O
0,1258 gr Subst. gaben 9,8 cm³ N_2 (27°, 714 mm)

$C_{22}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 74,56	H 3,98	N 7,93 %
	Gef. „ 74,37	„ 4,08	„ 8,02 %

Hydrodiphtal-lactonsäure[3]) (II).

Nachdem die Diphtalyl-lactonsäure bequem zugänglich geworden ist[4]), stellt diese das beste Ausgangsmaterial für Hydrodiphtal-lacton-

[1]) B. **46**, 1487 (1913). Vergl. auch *Ador*, A. **164**, 233 (1872); *Graebe* und *Schmalzigaug*, A. **228**, 134 (1885).

[2]) Ich beobachtete während der Reaktion Geruch nach Acetaldehyd.

[3]) *Wislicenus*, B. **17**, 2181 (1884); *Graebe* und *Schmalzigaug*, A. **228**, 138 (1885); *Hasselbach*, A. **243**, 253 (1888); *Ephraim*, B. **24**, 2825 (1891); *Gabriel* und *Posner*, B. **27**, 2502 (1894); *Graebe* und *Trümpy*, B. **31**, 376 (1898).

[4]) *Reissert*, B. **46**, 1487 (1913).

säure dar. In einem mit Bunsenventil verschlossenen Literkolben löst man 25 gr Diphtalyl-lactonsäure in 500 cm³ 6-proz. Natronlauge und gibt zu der gelben Lösung 40 gr Zinkstaub hinzu. Unter oftmaligem Umschwenken erhitzt man acht Stunden auf dem kräftig siedenden Wasserbad. Nach beendeter Reaktion wird die nunmehr farblose Lösung durch ein Filter von Baumwollstoff abgesaugt und sofort (wegen der Oxydierbarkeit in alkalischer Lösung) unter Rühren mit mässig verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei die Hydrodiphtal-lactonsäure in farblosen Krystallen ausfällt. Die abfiltrierte Säure wird nochmals in verdünnter Natronlauge gelöst, wobei meist etwas Hydrodiphtalyl ungelöst zurückbleibt. Die hiervon getrennte Lösung gibt bei vorsichtigem Ansäuern eine Hydrodiphtal-lactonsäure, die zuweilen infolge Aufspaltung des Lactonringes etwas Stilbendicarbonsäure enthält, was bei beabsichtigter Darstellung der letzteren eher günstig ist. Nach Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, in welchem die Stilbendicarbonsäure schwer löslich ist, zeigt die Hydrodiphtal-lactonsäure den Smp. 198,5°. Ausbeute 20 gr = 85% der Theorie.

Hydrodiphtal-lactonsäure-methylester.

5 gr Hydrodiphtal-lactonsäure werden in 100 cm³ Methylalkohol unter Zusatz von 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure acht Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Aus der filtrierten Lösung krystallisiert über Nacht der Ester fast vollständig aus. Nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert bildet er farblose spröde Nadeln vom Smp. 115°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, löslich in Methyl- oder Äthylalkohol und Petroläther, schwerer in Äther.

0,2072 gr Subst. gaben 0,5499 gr CO_2 und 0,1003 gr H_2O

$C_{17}H_{14}O_4$ Ber. C 72,32 H 5,00%
Gef. „ 72,40 „ 5,41%

Derselbe Ester wird erhalten, wenn man Hydrodiphtal-lactonsäure durch Erwärmen mit Thionylchlorid in das schön krystallisierende Säurechlorid überführt und dieses mit Methylalkohol umsetzt.

Hydrodiphtal-lactonsäure-äthylester

wurde analog aus dem Säurechlorid und Äthylalkohol dargestellt; er zeigt den Smp. 76°.

0,2033 gr Subst. ergaben 0,5419 gr CO_2 und 0,1022 gr H_2O

$C_{18}H_{16}O_4$ Ber. C 72,95 H 5,45%
Gef. „ 72,70 „ 5,62%

Hydrodiphtal-lactonsäure-amid

wurde aus dem Säurechlorid und wässrigem Ammoniak als schwerlöslicher Niederschlag erhalten. Aus viel Alkohol krystallisiert es bei langsamem Erkalten in körnigen Krystallen, bei raschem Abkühlen in feinsten Nädelchen; Smp. 227—228°.

0,2306 gr Subst. gaben 10,91 cm³ N_2 (20°, 738 mm)
$C_{16}H_{13}O_3N$ Ber. N 5,26% Gef. 5,23%

Stilben-o-o'-dicarbonsäure (III).

Dieselbe wird durch Aufspaltung des Lactonringes der Hydrodiphtallactonsäure gewonnen, nach *Hasselbach*[1]) mit Kaliumcyanid, nach *Gabriel* und *Posner*[2]) mit Kalilauge. Ich habe die erstere Methode vorgezogen; da aber bei der optimalen Temperatur kein eigentliches Schmelzen, sondern nur ein Zusammensintern der Masse stattfindet, wurde zur Erzielung einer möglichst grossen Heizfläche folgende Ausführungsform gebraucht: 50 gr auf dem Wasserbad gut getrocknete und fein gepulverte Hydrodiphtal-lactonsäure werden mit 120 gr gepulvertem Kaliumcyanid gut vermischt und in eine Reihe von Reagenzgläsern gebracht, so dass diese knapp zur Hälfte gefüllt sind. Man bindet sie zu einem Paket zusammen und hängt sie in das Ölbad, wo sie vier Stunden auf 215—230° erwärmt werden. Nach Entfernung des anhaftenden Öles wird die Masse mit Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure die rohe Säure gefällt, wieder in etwa 3-proz. Natronlauge gelöst, eine Viertelstunde mit Tierkohle geschüttelt, filtriert, nochmals mit verdünnter Säure ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Der Smp. liegt, rasch bestimmt, bei 263—265°; die Ausbeute beträgt in dieser Ausführungsform 83% der Theorie.

Bromierung des stilbendicarbonsauren Natriums; *Hydrodiphtalyl* (VI).

Eine Mol. Stilben-o-o'-dicarbonsäure wird in der für zwei Mol. berechneten Menge Natronlauge gelöst und die eventuell filtrierte Lösung mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Sofort fällt ein schmutzig gelber Niederschlag aus, welcher aus viel kochendem Alkohol umkrystallisiert reines Hydrodiphtalyl ergibt; ungelöst bleiben hierbei geringe Mengen eines noch höher schmelzenden Körpers. Von den verschiedenen Literaturangaben über den Smp. des Hydrodiphtalyls kann ich

[1]) A. **243**, 258 (1888).
[2]) B. **27**, 2503 (1894).

als die genaueste die Angabe von *Gabriel* und *Leupold*[1]) bestätigen, dass dasselbe gegen 240° zu sintern beginnt und vollständig bei 255° bis 257° schmilzt.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diäthylester und -monoäthylester.

1. Der Diäthylester wurde von *Hasselbach*[2]) aus dem Disilbersalz durch Erhitzen „mit einer zur völligen Umsetzung nicht ganz ausreichenden Menge Jodäthyl" dargestellt. Unter diesen Umständen erhält man aber, wie zu erwarten, ein Gemisch von Di- und Monoäthylester; dasselbe lässt sich übrigens leicht trennen durch Auskochen mit wenig Petroläther (Sdp. 70—80°), worin der **Mono**äthylester schwerer löslich ist. Letzterer schmilzt, wiederholt aus alkoholhaltigem Petroläther umkrystallisiert, bei 138—139°.

0,1114 gr Subst. gaben 0,2964 gr CO_2 und 0,0557 gr H_2O

$C_{18}H_{16}O_4$ Ber. C 72,97 H 5,41 %

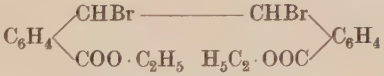
Gef. „ 72,56 „ 5,60 %

Aus dem Petroläther krystallisiert der Diäthylester.

2. Das weiter unten beschriebene Säurechlorid wird kurz mit Äthylalkohol gekocht; beim Stehen krystallisiert der Diäthylester, Smp. 79—80°.

3. Am einfachsten stellt man den Diäthylester dar, indem man 10 gr Stilbendicarbonsäure mit 120 cm³ absolutem Alkohol und 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure sechs Stunden am Rückflusskühler kocht, wobei langsam Lösung eintritt. Über Nacht krystallisiert der Ester aus; die Abscheidung wird durch Eiskühlung vervollständigt. Durch Umkrystallisieren aus 50 cm³ Alkohol erhält man 9,5 gr reinen Diäthylester vom Smp. 79—80°. Aus der ursprünglichen Mutterlauge lässt sich mit Wasser noch ein Nebenprodukt von sauren Eigenschaften fällen.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diäthylester-dibromid.



Eine mit Eis gekühlte Lösung von 1,2 gr Brom in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wird zu einer Lösung von 2,43 gr Stilbendicarbonsäure-ester in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung und Umschwenken in dünnem Strahl hinzugegeben. Das Brom verschwindet fast sofort, und es scheidet sich ein Öl an den Wänden ab, welches beim Reiben zu farblosen Krystallen erstarrt. Nach kurzem Stehen wird abgesaugt; die Ausbeute beträgt nur 1,75 gr. Die Mutterlauge hinterlässt eine gelbe honigartige Masse, welche beim Verreiben mit Äther nur noch wenige Krystalle gibt. Das Dibromid zeigt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 162°.

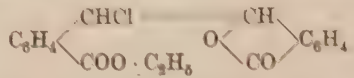
0,1633 gr Subst. gaben 0,1260 gr AgBr

$C_{20}H_{20}O_4Br_2$ Ber. Br 33,02 % Gef. 32,83 %

[1]) B. **31**, 2646 (1898). [2]) A. **243**, 259, 262 (1888).

Wenige Grad über dem Smp. erfolgt Gasentwicklung (Äthylbromid), worauf die Masse wieder fest wird.

Äthylester der Chlorhydrodiphtallactonsäure.



5 gr Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diäthylester werden mit 15 cm³ Schwefelkohlenstoff übergossen, und dazu wird 30 Minuten lang ein ziemlich rascher Chlorstrom eingeleitet, wobei Lösung und geringe Erwärmung eintritt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdunstet und hinterlässt eine Krystallmasse, welche durch Waschen mit wenig Äther vom anhaftenden Öl befreit wird. 1,8 gr; aus 30 cm³ Alkohol umkrystallisiert farblose glänzende Stäbchen vom Smp. 143°. Mässig löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

0,1596 gr Subst. gaben 0,3815 gr CO_2 und 0,0652 gr H_2O
0,1299 gr Subst. gaben 0,0560 gr AgCl

$C_{18}H_{15}O_4Cl$	Ber. C 65,34	H 4,57	Cl 10,72 %
	Gef. „ 65,20	„ 4,57	„ 10,66 %

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-dimethylester (IX).

20 gr Stilbendicarbonsäure werden mit 350 cm³ absolutem Methylalkohol und 25 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich die Säure innerhalb der ersten Stunde auflöst. Beim Stehen über Nacht krystallisiert der Ester fast quantitativ aus. Er wird abgesaugt und aus 250 cm³ Methylalkohol umkrystallisiert. Lange farblose Nadeln vom Smp. 101—102°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, heissem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, etwas schwerer in kaltem Äther oder warmem Petroläther.

20,285 mgr Subst. gaben 54,135 mgr CO_2 und 10,620 mgr H_2O

$C_{18}H_{16}O_4$	Ber. C 72,94	H 5,45 %
	Gef. „ 72,79	„ 5,86 %

Chlorierung des Stilbendicarbonsäure-dimethylesters: Methylester der Chlorhydrodiphtal-lactonsäure (XI).

10 gr Stilbendicarbonsäure-dimethylester werden mit 20 cm³ Chloroform übergossen; dazu wird acht Minuten rasch, dann noch zehn Minuten langsam Chlor eingeleitet, wobei Selbsterwärmung auftritt.

(Bei kürzerem Einleiten entstehen schwer krystallisierende Gemische.) Beim Verdunsten findet meist von selbst Krystallisation statt, andernfalls tritt dieselbe beim Anreiben mit etwas Äther ein. Die mit wenig Äther gewaschenen Krystalle (8,1 gr; in der Mutterlauge sind noch geringe Mengen anderer krystallisierbarer Substanzen) werden aus 180 cm^3 Methylalkohol oder aus Benzol-Petroläther unter Reiben mit dem Glasstab umkrystallisiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren lag der Smp. konstant bei 136,5—137,5°. Dicke glasglänzende, gut ausgebildete Krystalle.

0,2006 gr Subst. gaben 0,4754 gr CO_2 und 0,0718 gr H_2O
20,190 mgr Subst. gaben 47,485 mgr CO_2 und 7,570 mgr H_2O
19,740 mgr Subst. gaben 46,795 mgr CO_2 und 8,075 mgr H_2O
0,1217 gr Subst. gaben 0,0538 gr AgCl

$C_{17}H_{13}O_4Cl$	Ber. C 64,45	H 4,14	Cl 11,20%
	Gef. „ 64,65; 64,14; 64,65	„ 4,01; 4,20; 4,58;	„ 10,94%

(Die um CH_2 reichere Formel $CH_3 \cdot OOC \cdot C_6H_4 \cdot CCl = CH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_3$ würde erfordern C 65,34; H 4,57; Cl 10,76). Gegen neutrales Permanganat in Aceton und gegen Soda-Permanganat in wässrigem Alkohol ist die Substanz in der Kälte beständig.

Eine Chlorierung des Stilbendicarbonsäure-esters unter Kühlung mit Eis-Kochsalz ergab dieselbe Substanz.

Beim Erhitzen des Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-esters mit Pyridin auf 160° (zwei Stunden) entsteht die weiter unten beschriebene hochschmelzende (300—305°) Verbindung $C_{17}H_{12}O_4$.

Benzalphtalid-o-carbonsäure-methylester[1]) (XII).

3,17 gr ($^1/_{100}$ Mol.) Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-methylester (vergleiche oben) wird in 100 cm^3 heissem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,56 gr ($^1/_{100}$ Mol.) Kaliumhydroxyd in 10 cm^3 Methylalkohol versetzt, worauf man gut umschwenkt. Unter Rotfärbung tritt sofort neutrale Reaktion ein. Man lässt teilweise verdunsten und setzt zur völligen Ausscheidung des Reaktionsproduktes vorsichtig Wasser hinzu. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert stark glänzende farblose Nadeln von konstantem Smp. 123½—125°; halogenfrei. (Die Mutterlaugen enthalten noch einen leichter löslichen Körper vom Smp. ca. 114—117°.)

21,555 mgr Subst. gaben 57,295 mgr CO_2 und 8,690 mgr H_2O

$C_{17}H_{12}O_4$	Ber. C 72,83	H 4,32%
	Gef. „ 72,50	„ 4,51%

[1]) Die freie Säure wurde von *Gabriel* und *Leupold* erhalten. B. **31**, 2653 (1898).

Dibromid des Benzalphtalid-o-carbonsäure-methylesters: (Dibrom-hydrodiphtal-lactonsäure-methylester) (XIII).

2,8 gr Benzalphtalid-o-carbonsäure-methylester werden in 15 cm³ Chloroform kalt gelöst und etwa 5 gr Brom (grosser Überschuss) in 5 cm³ Chloroform unter Umschwenken rasch zugetropft, wobei geringe Selbsterwärmung eintritt. Man lässt, da die Reaktion langsam verläuft, etwa acht Stunden verschlossen stehen, wobei Belichtung günstig ist. Bei der Verdunstung hinterbleiben harte Krystalle, welche mit Äther gewaschen und wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert werden. Dicke Krystalle, welche rasch erhitzt bei 221—222° schmelzen.

0,1606 gr Subst. gaben 0,1372 gr AgBr
$C_{17}H_{12}O_4Br_2$ Ber. Br 36,33 % Gef. 36,35 %

Dibromid des Stilben-o-o'-dicarbonsäure-dimethylesters (XV).

Man löst unter schwachem Erwärmen 6,8 gr Stilbendicarbonsäuredimethylester in 90 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und lässt auf etwa 40° erkalten, so dass der Ester nicht auskrystallisiert. Dann gibt man auf einmal eine Lösung von 4 gr Brom in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff hinzu und reibt die Gefässwände mit dem Glasstab, wodurch das Dibromid rasch zu krystallisieren beginnt. Unter öfterem Umrühren lässt man vier bis fünf Stunden, jedoch nicht länger, stehen und saugt ab. Die Verarbeitung der Mutterlauge ist beim nächsten Präparat beschrieben. Das Rohprodukt, 5,3 bis 7 gr, krystallisiert man rasch aus heissem Eisessig um (1 gr : 20 cm³).

Farblose dicke Krystalle, welche bei 198° unter Gasentwicklung (wohl Methylbromid) schmelzen; leicht löslich in Chloroform, noch gut löslich in heissem Benzol, Toluol und Eisessig, wenig löslich in Alkohol.

0,1744 gr Subst. gaben 0,3026 gr CO_2 und 0,0568 gr H_2O
0,1469 gr Subst. gaben 0,1220 gr AgBr
$C_{18}H_{16}O_4Br_2$ Ber. C 47,36 H 3,54 Br 35,06 %
Gef. „ 47,32 „ 3,64 „ 35,34 %

Methylester der Bromhydrodiphtal-lactonsäure (XVI).

Die bei der Darstellung des oben genannten Ester-dibromids verbleibende Tetrachlorkohlenstoff-mutterlauge wird grösstenteils abdestilliert und der Rückstand in eine Schale gegossen, wo er zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Nach völligem Trocknen auf Ton verrührt man die feingepulverte Masse rasch mit kaltem Chloroform, 1 cm³ für je ein Gramm, und lässt die filtrierte Lösung (Aufarbeitung des ungelösten Restes siehe nächstes Präparat) ruhig an einem kühlen Ort verdunsten. Es scheiden sich grosse farblose Krystalle aus, welche durch nochmalige

Krystallisation aus kaltem verdunstendem Chloroform rein erhalten werden. Kleine Krystalle für die Analyse erhält man besser aus verdunstendem Benzol und Aufbewahren im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz. Dieselben schmelzen bei 133° und schäumen wenig oberhalb des Smp. auf, worauf sie wieder fest werden und erst bei ca. 300° wieder schmelzen. (Vergleiche nächstes Präparat.)

Der 133°-Körper ist leicht löslich in kaltem Chloroform, noch gut löslich in Benzol, schwerer in Alkohol. Bei längerem Kochen mit Alkohol geht er jedoch zum Teil in den 300°-Körper über, indem er Bromwasserstoff abspaltet.

0,1538 gr Subst. gaben 0,3186 gr CO_2 und 0,0518 gr H_2O
0,1442 gr Subst. gaben 0,0760 gr AgBr

$C_{17}H_{13}O_4Br$	Ber. C 56,49	H 3,63	Br 22,15 %
	Gef. „ 56,51	„ 3,77	„ 22,43 %

Die Substanz bildet mit einer Molekel Benzol ein Additionsprodukt vom Smp. 86°, welches leicht verwittert und im Vakuum rasch das Krystallbenzol verliert.

0,0600 gr frische, mit Filtrierpapier abgepresste Krystalle verloren im Vakuum 0,0106 gr entsprechend 17,67 % Benzol; für 1 Molekel Krystallbenzol berechnet 17,77 %.

Beim Kochen mit alkoholisch-wässrigem Kaliumcarbonat entsteht Desoxybenzoïndicarbonsäure (vergl. diese).

Verbindung $C_{17}H_{12}O_4$, Schmelzpunkt 300—305°.

1. Der beim Aufnehmen des vorgenannten Körpers in kaltem Chloroform ungelöste Rückstand ist ein Gemisch, welches neben geringen Resten des Bromhydrodiphtallactonsäure-methylesters (Smp. 133°) und des Stilbendicarbonsäure-ester-dibromids (Smp. 198°) eine schwer lösliche hochschmelzende Substanz enthält. Diese bleibt beim Ausziehen mit wenig heissem Benzol, in welchem die vorher genannten Substanzen löslich sind, ungelöst zurück, ist bromfrei und zeigt den Smp. 300—305°.

2. Dieselbe Substanz wird präparativ günstiger erhalten, wenn man den Methylester der Bromhydrodiphtal-lactonsäure vom Smp. 133° (vergl. voriges Präparat) wenig über seinen Smp. auf etwa 140° erhitzt, wobei er unter Gasentwicklung in den 300°-Körper übergeht. Dass hierbei Bromwasserstoff und nicht Methylbromid abgespalten wird, geht daraus hervor, dass das entwickelte Gas, in Wasser geleitet, diesem stark saure Reaktion verleiht und mit kalter Silbernitratlösung sofort einen reichlichen Niederschlag von Silberbromid gibt.

3. 1 gr Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-methylester wird mit 8 cm³ Pyridin zwei Stunden lang auf 160° erhitzt. (Bei 140° ist die Einwirkung nur gering.) Unter dem Pyridin befindet sich dann ein Öl, das beim Schütteln erstarrt (0,6 gr) und aus Eisessig krystallisiert wenig über 300° schmilzt. Es wurde durch Mischprobe mit den nach 1. und 2. erhaltenen Präparaten identifiziert.

Schwer löslich in Benzol, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton (1 gr in 430 cm³), etwas besser in Chloroform oder heissem Eisessig, löslich in Pyridin. 1 gr wird aus 120 cm³ Eisessig gewöhnlich in feinen, glitzernden Kryställchen, bei langsamer Abkühlung verdünnter Lösungen in büschel- oder federförmigen Gebilden erhalten. Von konzentrierter

Schwefelsäure wird die Substanz farblos gelöst und fällt beim Eingiessen in Wasser wieder aus.

0,1288 gr Subst. gaben 0,3446 gr CO_2 und 0,0492 gr H_2O
0,1048 gr Subst. gaben 0,2794 gr CO_2 und 0,0409 gr H_2O

$C_{17}H_{12}O_4$ Ber. C 72,83 H 4,32 %
Gef. „ 72.97; 72.71; „ 4,27; 4,37 %

0,2852 gr Subst. gaben in 19.3 gr Pyridin eine Siedepunktserhöhung von 0.18°
0,4670 gr Subst. gaben in 19.3 gr Pyridin eine Siedepunktserhöhung von 0,26°

$C_{17}H_{12}O_4$ Mol.-Gew. ber. 280 Gef. 242,275

Die Lösung in Pyridin entfärbt Kaliumpermanganat nicht. Nach Verreiben mit Brom im Überschuss und Verdunsten des letzteren zeigt sich keine Gewichtszunahme. Eine aliphatische Doppelbindung ist also nicht vorhanden, während z. B. das möglicherweise ähnlich gebaute Diphtalyl infolge seiner Doppelbindung unter diesen Bedingungen Brom addiert und Permanganat entfärbt.

Einwirkung von Kaliumcarbonat. 1 gr Substanz mit 1 gr Kaliumcarbonat in wässrigem Alkohol längere Zeit bis zur völligen Lösung erhitzt, gibt beim Fällen mit verdünnter Schwefelsäure eine Säure, welche nach zweimaligem Umfällen aus verdünntem Ammoniak mit Säure und Auswaschen analysiert wurde.

0,1184 gr Subst. gaben 0,2956 gr CO_2 und 0,0452 gr H_2O
0,1354 gr Subst. gaben 0,3351 gr CO_2 und 0,0526 gr H_2O

$C_{16}H_{12}O_5$ Ber. C 67,58 H 4,26 %
Gef. „ 68,09; 67,50 „ 4,27; 4,34 %

Von der Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure $HOOC \cdot C_6H_4-CO-CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, auf welche die Analyse stimmt, unterscheidet sie sich durch den höheren Smp.; derselbe liegt scharf bei 275—277°. Es handelt sich also um eine isomere Verbindung.

Einwirkung von Basen auf das Dibromid des Stilbendicarbonsäure-dimethylesters.

Pyridin: 2 gr Dibromid wurden mit 10 cm^3 Pyridin anderthalb Stunden auf dem Wasserbad erwärmt; beim Eingiessen in Wasser fiel ein bromfreier Niederschlag aus, welcher sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch Smp. und Eigenschaften als Stilbendicarbonsäure-dimethylester erwies.

Triäthylamin. Da bei 100° keine Einwirkung erfolgte, wurden 2 gr Dibromid mit 2 gr wasserfreiem Triäthylamin in 10 cm^3 Toluol im Einschmelzrohr 30 Minuten auf 170° erhitzt. Nach Erkalten liessen sich 1,2 gr Triäthylaminbromhydrat abfiltrieren (bei völligem Umsatz berechnet 1.6 gr). Aus der eingedampften Toluollösung wurden 0,9 gr bromfreier Stilbendicarbonsäure-ester isoliert; der Rest war verharzt.

Natriumäthylat unter Ausschluss von Wasser sowie alkoholisches Kali wirkten in der Kälte oder Wärme, verdünnt oder konzentriert[1]), in ähnlicher Weise ein. Vier Molekeln Alkali ergaben Natriumsalze eines Säuregemisches; dieselben wurden in Wasser gelöst und die zugehörigen Säuren teils insgesamt, teils fraktioniert gefällt, doch wurde hierdurch keine genügende Trennung erzielt. Stufenweise Extraktion mit Äther ergab

[1]) Nach *Lossen* (A. **292**, 295 (1896); **342**, 112 (1905)) begünstigt höhere Konzentration die Bildung ungesättigter Verbindungen.

drei lösliche Fraktionen, während Stilbendicarbonsäure (durch Abspaltung von Brom entstanden) ungelöst zurückblieb (0,2 gr aus 3 gr Dibromid). Von den in Äther löslichen Fraktionen konnte die leichtest lösliche (Smp. 135° unter Zersetzung) nicht rein erhalten werden. Die Mittelfraktion, welche das Hauptprodukt ausmachte, zeigte unscharfe, stets etwas verschiedene Smp. gegen 200° und gab Analysenzahlen, welche auf Desoxybenzoïn-dicarbonsäure stimmen. Gefundene Mittelwerte C 67,05; H 4,21%; Ber. für $C_{16}H_{12}O_5$ C 67,58; H 4,26%. Ein anderes Mal wurde das ganze Säuregemisch in das Bariumsalz verwandelt, welches zweimal umkrystallisiert gleichfalls auf desoxybenzoïndicarbonsaures Barium stimmende Werte ergab. Gef. Ba 32,77%. Ber. für $C_{16}H_{10}O_5Ba$ 32,70%. — Die in Äther am schwersten lösliche Säurefraktion, 0,1 gr aus 3 gr Dibromid, zeigte den Smp. 250°[1]) und gab auf Tolandicarbonsäure oder ein Isomeres stimmende Analysenzahlen.

0,0928 gr Subst. gaben 0,2441 gr CO_2 und 0,0323 gr H_2O

$C_{16}H_{10}O_4$	Ber. C 72,15	H 3,79%
	Gef. „ 71,75	„ 3,89%

Die isomere Lactonsäure (Benzalphtalid-o-carbonsäure[2]) und das Dilacton (Hydrodiphtalyl) sind bekannt und zeigen andere Eigenschaften; insbesondere ist das Hydrodiphtalyl, welches den gleichen Smp. (250°) zeigt, nicht löslich in kaltem Alkali.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diamylester.

1) 1 gr Stilbendicarbonsäure wird mit 15 cm³ Amylalkohol und 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die ölige Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit dem gleichen Volum Alkohol und einigen Tropfen Wasser versetzt, worauf der Ester auskrystallisiert.

2) 6 gr des unten beschriebenen Säurechlorids werden mit 18 cm³ Amylalkohol 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Man filtriert und spült mit 20 cm³ Äthylalkohol nach. Beim Abkühlen krystallisieren 5 gr Amylester aus; beim Verdunsten der Mutterlauge wird noch ein weiteres Gramm gewonnen, der Rest ist Harz.

Die Substanz wird gereinigt durch Lösen in wenig Alkohol bei einer Temperatur von 50° und tropfenweisem Zusatz von warmem Wasser bis zur Krystallisation. Weisse verfilzte Nädelchen; der Smp. 60—62° unseres Präparates war unscharf, was wohl auf die Verwendung von gewöhnlichem Handelsamylalkohol zurückzuführen ist. Leicht löslich in Alkoholen, sehr leicht in Chloroform.

0,1346 gr Subst. gaben 0,3760 gr CO_2 und 0,0950 H_2O

$C_{26}H_{32}O_4$	Ber. C 76,43	H 7,90%
	Gef. „ 76,21	„ 7,90%

[1]) Vor dem Schmelzen dunkelrote Färbung und teilweise Sublimation.

[2]) *Gabriel* und *Leupold*, B. **31**, 2653 (1898).

Chlorierung: In eine Lösung von 2 gr Amylester in 10 cm³ Chloroform wurde in der Kälte Chlor eingeleitet. Sehr bald trat der charakteristische Geruch flüchtiger Amylverbindungen auf; bei der Verdunstung hinterblieb ein farbloses Harz, das schliesslich glasig erstarrte und sehr chlorreich war. Gef. 47 % Cl; ber. für ein Dichlorid 14,8 %.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diphenylester.

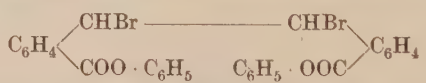
5 gr des weiter unten beschriebenen Säurechlorids der Stilbendicarbonsäure werden mit 25 cm³ Benzol übergossen und unter Zusatz von 10 gr Phenol dreissig Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das Säurechlorid löst sich unter Chlorwasserstoffentwicklung; beim Erkalten fällt der Ester fast vollständig aus. Nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge wird er aus Eisessig umkrystallisiert. In ganz reinem Zustande bildet der Phenylester stark glitzernde glashelle längliche Prismen vom Smp. 206°. Leicht löslich in Chloroform und Acetylentetrachlorid, noch gut löslich in Benzol, Toluol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, etwas schwerer in Eisessig, schwerlöslich in Alkohol.

0,1624 gr Subst. gaben 0,4753 gr CO_2 und 0,0698 gr H_2O

$C_{28}H_{22}O_4$ Ber. C 79,96 H 4,80 %
Gef. „ 79,81 „ 4,81 %

Chlorierungsversuche mit überschüssigen oder berechneten Mengen Chlor ergaben unter den verschiedensten Bedingungen nur helle, harzige Substanzen und verliefen stets unter starker Chlorwasserstoffentwicklung, auch in Tetrachlorkohlenstoff. Eine Behandlung mit Pyridin ergab völlige Zersetzung.

Dibromid des Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diphenylesters.



1 gr feingepulverter Phenylester wird mit 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff übergossen und nach Zusatz von 0,4 gr Brom (kein Überschuss!) einen Tag verschlossen stehen gelassen. Das Dibromid beginnt zu krystallisieren; es wird durch Zusatz von Petroläther vollständig abgeschieden und aus Eisessig (150 cm³ auf 1 gr) umkrystallisiert. Farblose körnige Kryställchen, die bei 222° unter Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.

0,3102 gr Subst. gaben 0,2022 gr AgBr

$C_{28}H_{20}O_4Br_2$ Ber. Br 27,57 Gef. 27,74 %

Einwirkung von Pyridin: Das Brom ist hier weniger reaktionsfähig als in dem analogen Dibromid des Methylesters. Nach dreistündigem Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad war der kleinere Teil durch Bromabspaltung in Stilbendicarbonsäurediphenylester zurückverwandelt, der grössere Teil war nicht angegriffen worden.

Säurechlorid der Stilben-o-o'-dicarbonsäure (XXIII).

10 gr Stilbendicarbonsäure werden in einem Kolben, welcher mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr versehen ist, mit der sechs- bis achtfachen Menge Thionylchlorid übergossen. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad hat sich die Säure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff gelöst. Man erwärmt noch weitere drei Stunden zur Vervollständigung der Reaktion und destilliert das überschüssige Thionylchlorid auf dem Wasserbad ab, wobei man längeres trockenes Erhitzen vermeidet. Das zurückbleibende feste Säurechlorid wird rasch zerkleinert und im Vakuum vollständig vom anhaftenden Thionylchlorid befreit. Um das Produkt völlig rein zu erhalten, kann man es aus siedendem Benzol umkrystallisieren.

Feine gelbliche Nadeln vom Smp. 159°; leicht löslich in heissem Benzol, Toluol, Aceton, schwerer in Petroläther, schwerlöslich in Äther.

Mit Alkohol erwärmt bildet das Säurechlorid sofort den Ester; beim Erwärmen mit 2-n. Ammoniak wird es nicht gelöst, sondern geht in das Amid über. Durch kaltes Wasser wird das Säurechlorid sehr langsam zerlegt, ebenso von kalter Natronlauge, rasch von warmer Natronlauge; beim Ansäuern fällt Stilbendicarbonsäure aus.

0,0994 gr Subst. gaben 0,0934 gr AgCl

$C_{16}H_{10}O_2Cl_2$ Ber. Cl 23,25 % Gef. Cl 23,23 %

Chlorierung des Säurechlorids der Stilben-o-o'-dicarbonsäure. Dimethylester der μ-μ'-Dichlorstilben-o-o'-dicarbonsäure (analog XXIX).

3 gr durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigtes Säurechlorid der Stilben-o-o'-dicarbonsäure werden in 35 cm³ Chloroform kochend warm gelöst. Man entfernt die Flamme und leitet in die warme Lösung an einem schattigen Ort während 15 Minuten einen kräftigen Chlorstrom ein. Es tritt eine starke Chlorwasserstoffentwicklung ein; die Temperatur bleibt einige Zeit durch die Reaktionswärme hoch und nimmt gegen Ende der Viertelstunde ab. Man dunstet rasch im Vakuum ein, wobei das Säurechlorid der Dichlorstilbendicarbonsäure auskrystallisiert. Man nimmt es in 150—200 cm³ heissem Methylalkohol auf und filtriert; beim Erkalten erhält man die farblosen Krystalle des Dimethylesters der μ-μ'-Dichlorstilben-o-o'-dicarbonsäure. Smp. 183°; leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol. Nach halbstündigem Erwärmen mit Pyridin und Eingiessen in Wasser waren keine Chlorionen nachweisbar, was mit obiger Formel übereinstimmt.

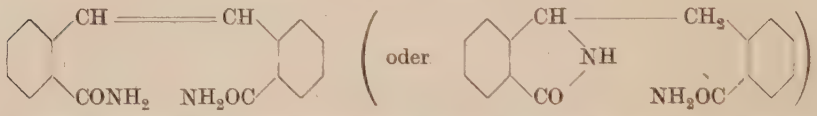
0,1655 gr Subst. gaben 0,3579 gr CO_2 und 0,0602 gr H_2O
0,1614 gr Subst. gaben 0,1272 gr AgCl

$C_{18}H_{14}O_4Cl_2$	Ber. C 59,18	H 3,87	Cl 19,43 %
	Gef. „ 58,98	„ 4,07	„ 19,48 %

Die Ausbeute beträgt 2 gr und kann bei Änderung des Verfahrens (Sonnenlicht, längeres Erwärmen, unreines Material) auf Null zurückgehen, indem sich nur Harze bilden. In der Mutterlauge findet sich regelmässig ein wenig Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-methylester.

Versuch in der Kälte: Leitet man unter Vermeidung von Erwärmung eine Stunde langsam unter sonst gleichen Bedingungen Chlor ein, so ergibt die analoge Aufarbeitung mit Methylalkohol als Hauptprodukt Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-methylester (XI).

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diamid.



Durch Erwärmen des Säurechlorids[1]) mit etwa 10-proz. Ammoniak entsteht das Säureamid. Es ist sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas löslich in heissem Eisessig und Pyridin; aus Eisessig wurde es in farblosen, schillernden Kryställchen vom Smp. 319° erhalten.

20,220 mgr Subst. gaben 53,615 mgr CO_2 und 10,190 mgr H_2O
11,015 mgr Subst. gaben 1,12 cm³ N_2 (14°, 717 mm)

$C_{16}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 72,13	H 5,30	N 10,55 %
	Gef. „ 72,31	„ 5,63	„ 11,20 %

Die Substanz entfärbt Permanganat in kaltem Pyridin sehr langsam, in etwa 5—10 Minuten, im Gegensatz zu dem rasch entfärbenden Anilid (nächstes Präparat), doch ist der Unterschied wegen der grossen Schwerlöslichkeit des Amids in kaltem Pyridin nicht beweisend für seine Konstitution. Nach zweistündigem Kochen mit Chlorwasserstoff-Eisessig oder dreistündigem Kochen mit wässriger Lauge blieb es unverändert.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-dianilid.

5 gr Säurechlorid werden in Benzol[2]) gelöst und 10 gr Anilin zugegeben, worauf sofort ein gallertartiger Niederschlag ausfällt. Nach einigem Stehen wird abgesaugt[3]) und mit Äther gewaschen. Aus heissem Pyridin umkrystallisiert, zeigt die Substanz

[1]) Der Methylester blieb bei tagelangem Schütteln mit gesättigtem wässrigen Ammoniak und Glaskugeln sowie bei einstündigem Erwärmen mit methylalkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100° unverändert.

[2]) Ein Versuch ohne Lösungsmittel in der Wärme verlief ähnlich.

[3]) Aufarbeitung der Mutterlauge siehe nächstes Präparat.

den Smp. 299°. Schwer löslich in Alkohol und den meisten andern Lösungsmitteln, etwas besser in hochsiedendem Petroleum, löslich in heissem Pyridin und Anilin.

0,1191 gr Subst. gaben 0,3483 gr CO_2 und 0,0572 gr H_2O
0,1376 gr Subst. gaben 0,4058 gr CO_2 und 0,0656 gr H_2O
0,0914 gr Subst. gaben 5,50 cm³ N_2 (16°, 743 mm)

$C_{28}H_{22}O_2N_2$	Ber. C 80,32	H 5,30	N 6,71 %
	Gef. „ 79,78; 80,45	„ 5,37; 5,34	„ 6,83 %

Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

Kaliumpermanganat in kaltem Pyridin wird rasch entfärbt. Nach zweistündigem Kochen mit Chlorwasserstoff-Eisessig krystallisiert das Anilid unverändert wieder aus; auch gegen wässrige Natronlauge ist es sehr beständig. Behandlung mit Chlor in kaltem Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff gibt ein Harz, welches zwar fest erhalten werden kann (Smp. ungefähr 78°), aber beim Umlösen wieder verharzt.

Verbindung $C_{16}H_9O_2Cl$, Nebenprodukt der Darstellung des Stilbendicarbonsäure-dianilids.

Wird die bei der Darstellung des Stilbendicarbonsäure-dianilids aus dem Säurechlorid verbleibende Mutterlauge im Vakuum eingedunstet, so krystallisieren feine lange Nadeln in geringer Menge aus (0,4 gr aus 5 gr Säurechlorid). Aus Benzol umkrystallisiert, zeigen sie den Smp. 203°. Sie enthalten noch Chlor, aber keinen Stickstoff und entsprechen der Formel $C_{16}H_9O_2Cl$, also Säurechlorid minus 1 HCl.

0,0927 gr Subst. gaben 0,2436 gr CO_2 und 0,0291 gr H_2O
0,0996 gr Subst. gaben 0,0558 gr AgCl

$C_{16}H_9O_2Cl$	Ber. C 71,51	H 3,38	Cl 13,21 %
	Gef. „ 71,67	„ 3,51	„ 13,85 %

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit intensiv gelber, stark grün fluorescierender Farbe.

Die Substanz enthält keine Säurechloridgruppe; sie ist beständig beim Aufbewahren an der Luft, bei zweistündigem Kochen mit Methylalkohol (geringe Zersetzung) und nicht löslich in Alkalien beim Erwärmen.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-di-methylanilid.

10 gr Säurechlorid werden mit 40 cm³ Benzol übergossen und langsam 17 gr Methylanilin zugegeben, wobei die Temperatur auf etwa 60° steigt. Lässt die Reaktion nach, so erwärmt man noch 20 Minuten auf dem Wasserbad, wobei das Benzol grösstenteils verdampft. Die zurückbleibende Masse wird mit etwas Eisessig verrührt und zur Entfernung von Methylanilinchlorhydrat mehrere Male mit Wasser gewaschen. Die zunächst noch klebrige Masse wird in Benzol aufgenommen; beim Verdunsten scheiden sich Krystallkrusten ab, welche aus dem Methylanilid und einem Nebenprodukt vom Smp. 196° (nächstes Präparat) bestehen. Das Methylanilid wird mit heissem Alkohol ausgezogen; 1 gr ist in etwa 10 cm³ löslich. Beim Erkalten scheidet es sich in harten, körnigen Krystallen aus; Ausbeute 6 gr. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Pyridin, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, wenig in Äther und spurenweise in Wasser.

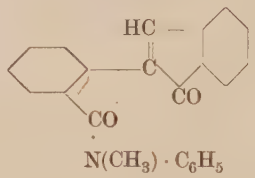
Smp. 175°. Es entfärbt Permanganat in Pyridin. Gegen heisse Chlorwasserstoff-Eisessiglösung ist es sehr beständig.

0,1342 gr Subst. gaben 0,3976 gr CO_2 und 0,0740 gr H_2O
0,2295 gr Subst. gaben 13,85 cm³ N_2 (30°, 743 mm)
$C_{30}H_{26}O_2N_2$ Ber. C 80,66 H 5,87 N 6,29 %
Gef. „ 80,83 „ 6,17 „ 6,36 %

Chlorierungsversuche gaben keine krystallisierte Verbindung, auch ein Dibromid wurde nicht rein erhalten.

Verbindung $C_{23}H_{17}O_2N$; Nebenprodukt der Darstellung des Stilbendicarbonsäure-di-methylanilids; Schmelzpunkt 196°.

Konstitution vielleicht:



Wenn man das aus dem Säurechlorid der Stilbendicarbonsäure und Methylanilin erhaltene Produkt (voriges Präparat) mit Alkohol auszieht, bleiben 4 gr eines in Alkohol schwerlöslichen, graubraunen Körpers zurück. Fünfmaliges Umkrystallisieren aus Benzol und Eisessig liefert silbergraue Kryställchen, die unter dem Mikroskop glashell durchscheinen. Die Substanz schmilzt bei 196° zu einer gelben Flüssigkeit. Löslich in Pyridin, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff. Eisessig, schwer in Alkohol und Äther; alle Lösungen zeigen braune Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün mit stark grüner Fluoreszenz löslich. Beim Übergiessen mit rauchender Salpetersäure entsteht eine blutrote Färbung. Halogenfrei.

0,1456 gr Subst. gaben 0,4337 gr CO_2 und 0,0666 gr H_2O
0,1316 gr Subst. gaben 0,3916 gr CO_2 und 0,0626 gr H_2O
0,2032 gr Subst. gaben 7,60 cm³ N_2 (29°, 740 mm)
0,2714 gr Subst. gaben 10,60 cm³ N_2 (27°, 742 mm)
$C_{23}H_{17}O_2N$ Ber. C 81,37 H 5,05 N 4,14 %
Gef. „ 81,24; 81,16 „ 5,12; 5,32 „ 3,95; 4,18 %

0,2186 gr Subst. gaben in 9.8 gr Pyridin eine Siedepunktserhöhung von 0,19°
0,2955 gr Subst. gaben in 9.8 gr Pyridin eine Siedepunktserhöhung von 0,245°
$C_{23}H_{17}O_2N$ Mol.-Gew. Ber. 339 Gef. 346,363

Die Substanz entfärbt Permanganat in Pyridin langsam. Ihre Konstitution ist noch näher zu untersuchen.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-di-p-brommethylanilid.

3 gr Säurechlorid der Stilbendicarbonsäure werden mit 12 cm³ Benzol übergossen und langsam mit 7,5 gr p-Brom-methylanilin[1]) versetzt. Sobald nach einigem Stehen

[1]) *Zincke*, **A. 338**, 125 (1904).

die Temperatur wieder sinkt, wird noch zehn Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und das Benzol im Vakuum vertrieben. Das Reaktionsprodukt wird mit etwas Alkohol und mehrmals mit Wasser und verdünnter Salzsäure verrieben, bis das überschüssige Brom-methylanilin und sein Chlorhydrat entfernt ist. Die zurückbleibende klebrige Masse wird in Benzol gelöst, und die beim Verdunsten erhaltenen Krystalle werden mit wenig Äther gewaschen. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Reinigung werden dieselben zur Entfernung von Krystallbenzol auf schwach geheiztem Wasserbad bis zur Gewichtskonstanz vorsichtig erwärmt. Feines farbloses Krystallpulver vom Smp. 200°, sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Toluol, Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1416 gr Subst. gaben 0,3110 gr CO_2 und 0,0550 gr H_2O
0,1102 gr Subst. gaben 5,0 cm³ N_2 (17°, 718 mm)
0,2044 gr Subst. gaben 0,1264 gr AgBr

$C_{30}H_{24}O_2N_2Br_2$ Ber. C 59,58 H 4,00 N 4,65 Br 26,47 %
Gef. „ 59,90 „ 4,34 „ 4,94 „ 26,32 %

Additionsprodukte mit Benzol und Alkohol: Die aus Benzol durch Verdunsten erhaltenen Krystalle enthalten 1 Molekel Krystallbenzol. 0,0676 gr Subst. verloren auf dem Wasserbad 0,0079 gr.

$C_{30}H_{24}O_2N_2Br_2 + C_6H_6$ Ber. C_6H_6 11,43 % Gef. 11,68 %

Der Smp. des Additionsproduktes liegt bei 167°; es ist zum Unterschied von der benzolfreien Verbindung ätherlöslich, doch krystallisiert es aus dem Äther zum Teil benzolfrei aus.

Löst man das Brommethylanilid in viel Alkohol und lässt verdunsten, so krystallisiert ein Additionsprodukt mit 1 Molekel Alkohol vom Smp. 104°.

0,1634 gr Subst. verloren auf dem Wasserbad 0,0112 gr
$C_{30}H_{24}O_2N_2Br_2 + C_2H_5OH$ Ber. C_2H_5OH 7,06 % Gef. 6,86 %

Löslich in Äther, krystallisiert dann teilweise alkoholfrei.

Ein eigentliches Nebenprodukt wie beim bromfreien Methylanilid wurde bei der Bromverbindung nicht erhalten.

Chlorierungsversuche unter den verschiedensten Bedingungen führten nur zu unbrauchbaren harzigen Produkten. Einmal wurde eine geringe Menge Krystalle vom Smp. 235° erhalten, deren Analyse aber viel zu geringe Halogenwerte gab. Auch die Bromierung ergab kein fassbares Produkt.

Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure (XIV).

a) Aus Stilben-o-o'-dicarbonsäure-dimethylester-dibromid. 10 gr sehr fein gepulvertes Dibromid (Smp. 198°) werden mit 10 gr Kaliumcarbonat in 160 cm³ 50-proz. Alkohol am Rückflusskühler bis zur vollständigen Lösung erwärmt, was etwa 30 Stunden erfordert. Die rotgewordene Lösung lässt man erkalten, filtriert nötigenfalls und fällt die Desoxybenzoïn-dicarbonsäure langsam durch Zusatz von ungefähr 2-n. Schwefelsäure. Man lässt über Nacht stehen und löst den abgesaugten Niederschlag von neuem in der gerade hinreichenden Menge ver-

dünnten Ammoniaks, wobei eine geringe Menge Hydrodiphtalyl, welches als Nebenprodukt entsteht, zurückbleibt. Durch nochmaliges Fällen der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man 5 gr krystallisierte, vollkommen reine Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure = 81 % der Theorie. Über den Smp. vergl. theoretischer Teil.

0,1122 gr Subst. gaben 0,2784 gr CO_2 und 0,0434 gr H_2O
0,1645 gr Subst. gaben 0,4064 gr CO_2 und 0,0645 gr H_2O

$C_{16}H_{12}O_5$ Ber. C 67,58 H 4,26 %
Gef. „ 67,61; 67,38 „ 4,33; 4,39 %

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther; in Wasser ist sie schwerlöslich; 100 gr Lösung enthalten bei 20° 0,046 gr Säure. Die Lösung reagiert sauer auf Lackmus und Kongo und lässt sich titrieren. In Soda gelöst entfärbt sie Permanganat sofort, reagiert also hier offenbar in der Enolform. Kurze Zeit auf 180° erhitzt, geht sie in Hydrodiphtalyl über[1]). Unter andern Bedingungen erhält man beim Erhitzen Benzalphtalid-o-carbonsäure[2]). Auch beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure und Eingiessen in Wasser erhält man Hydrodiphtalyl. Das mit Hydroxylamin erhaltene Oximidolacton zeigte dieselben Eigenschaften wie die bereits von *Ephraim*[3]) beschriebene Verbindung.

b) Zur Darstellung der Desoxybenzoïn-dicarbonsäure ist folgendes Verfahren, welches wie das vorige ein sehr reines Produkt liefert, neben dem Verfahren von *Ephraim*[4]) zu empfehlen, resp. unseres Erachtens diesem noch vorzuziehen: 1 gr Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-methylester, welcher durch Chlorieren des Stilben-o-o′-dicarbonsäure-dimethylesters erhalten wird (siehe S. 14) wird mit 1 gr Kaliumcarbonat in 20 cm³ 50-proz. Alkohol acht Stunden zum Sieden erhitzt. Der Ester löst sich in kurzer Zeit unter Dunkelrotfärbung, doch ist zur völligen Umsetzung die angegebene Zeit erforderlich. Eine Probe darf beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr geben. Die erkaltete Lösung wird nötigenfalls filtriert und aufgearbeitet wie unter a) angegeben. Die Ausbeute ist fast quantitativ. An Stelle des Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-esters kann der bei der Bromierung des Stilbendicarbonsäure-esters als Nebenprodukt erhaltene Bromhydrodiphtal-lactonsäure-methylester (siehe S. 16) verwendet werden, doch muss man alsdann das Kochen noch einige Stunden länger fortsetzen.

[1]) Siehe auch *Hasselbach*, A. **243**, 268 (1888).
[2]) *Gabriel* und *Leupold*, B. **31**, 2653 (1898).
[3]) B. **24**, 2824 (1891). [4]) B. **24**, 2820 (1891).

Phtalazon aus Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure und Phenylhydrazin; 1-Benzyl-o-carbonsäure-3-Phenyl-phtalazon (XXI).

1 gr Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure wird mit 20 cm³ Alkohol aufgeschlämmt und mit 1,6 gr Phenylhydrazin in wenig Alkohol übergossen. Beim Schütteln erstarrt die ganze Masse; man verrührt sie mit etwas Alkohol und kocht 20 Minuten am Rückflusskühler auf dem Wasserbad, wobei der Niederschlag in Lösung geht. Nach einigem Stehen giesst man die Lösung in Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrere Male mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, dann in Ammoniak gelöst und zur Entfernung von harzigen Beimengungen mit Tierkohle geschüttelt. Aus der so gereinigten Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure weisse Flocken, die aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert werden. Farblose Nädelchen vom Smp. 206°, die sich am Licht bräunlich färben; sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther. Das Ammoniumsalz spaltet beim Erwärmen auf dem Wasserbad Ammoniak ab.

0,1540 gr Subst. gaben 0,4180 gr CO_2 und 0,0650 gr H_2O
0,1280 gr Subst. gaben 9,48 cm³ N_2 (18°; 715 mm)

$C_{22}H_{16}O_3N_2$	Ber.	C 74,11	H 4,53	N 7,88 %
	Gef.	„ 74,05	„ 4,72	„ 8,00 %

Phtalazon aus Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure und Semicarbazid; 1-Benzyl-o-carbonsäure-3-carbamidphtalazon (XXII).

Zu 1,6 gr salzsaurem Semicarbazid, welches in einigen Tropfen Wasser gelöst ist, wird 1 gr Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure, in Alkohol gelöst, hinzugegeben und 1,6 gr festes Kaliumacetat zugefügt, wodurch sich die Lösung orange färbt und Kaliumchlorid ausfällt. Nach einigen Stunden giesst man in überschüssige, sehr verdünnte Salzsäure. Der mit verdünnter Salzsäure gewaschene Niederschlag wird in wenig warmem Alkohol gelöst und die Lösung mit der fünffachen Menge heissen Wassers versetzt. Beim Abkühlen krystallisieren feine schwach gelbliche Nädelchen. Die Substanz schmilzt unscharf bei etwa 232° zu einer roten Flüssigkeit. Beim Eintauchen in ein Bad von 175° findet Aufschäumen und Wiedererstarren statt.

Die Substanz ist löslich in Alkalien und in konzentrierter Salzsäure, sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol.

0,0550 gr Subst. gaben 0,1281 gr CO_2 und 0,0202 gr H_2O
0,1070 gr Subst. gaben 12,77 cm³ N_2 (18°, 715 mm)

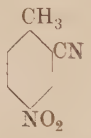
$C_{17}H_{13}O_4N_3$	Ber.	C 63,12	H 4,05	N 13,03 %
	Gef.	„ 63,50	„ 4,11	„ 12,88 %

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure.

2 gr Desoxybenzoïn-o-o′-dicarbonsäure werden mit 6 gr Phosphorpentachlorid verrieben, wobei unter Aufschäumen Selbsterwärmung auftritt. Die Masse wird unter Calciumchloridverschluss noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach Erkalten vorsichtig in Methylalkohol eingetragen. Nach kurzem Aufkochen lässt man

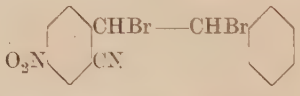
teilweise verdunsten, wobei in guter Ausbeute Benzalphtalid-o-carbonsäure-methylester krystallisiert, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Smp. 124° zeigt. Er wurde durch Analyse und genauen Vergleich mit dem aus Chlorhydrodiphtallactonsäure-ester und einer Molekel Kali erhaltenen Produkt identifiziert. Durch Anlagerung von Brom wurde ein Dibromid erhalten, welches ebenfalls identisch war mit dem auf Seite 16 beschriebenen Dibromid des Benzalphtalid-o-carbonsäure-methylesters vom Smp. 221—222°.

4-Nitro-2-cyan toluol[1]).



Die Nitrierung des o-Tolunitrils zu 4-Nitro-2-cyantoluol wurde von *Landsberger*[1]) mit grossen Mengen rauchender Salpetersäure ausgeführt. Für die Darstellung grösserer Mengen fand ich folgende Ausführung zweckmässiger: 50 gr o-Tolunitril werden in einer Kältemischung in 250 cm³ konzentrierter Schwefelsäure langsam gelöst. Unter kräftigem Rühren lässt man langsam 45 gr einer 60-proz. Nitriersäure (60 % HNO_3 + 40 % Monohydrat) zutropfen, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen soll. Dann entfernt man das Kältegemisch und rührt noch 30 Minuten. Die Masse giesst man auf Eis, wäscht den abgesaugten Niederschlag mit Sodalösung und Wasser und krystallisiert das Nitrotolunitril aus siedendem Alkohol um. Smp. 105°; Ausbeute fast quantitativ.

o-Cyan-p-nitrostilbendibromid[2]).



Das erforderliche o-Cyan-p-nitrostilben wurde durch Kondensation von 4-Nitro-2-cyantoluol mit Benzaldehyd nach *Ullmann*[3]) dargestellt. Zur Bromierung werden 8 gr der feingepulverten Substanz mit 120 cm³ Tetrachlorkohlenstoff übergossen und 5,5 gr Brom hinzugegeben. Unter Temperaturerhöhung tritt meist vollständige Lösung ein. Sehr bald beginnt das Dibromid zu krystallisieren; man lässt über Nacht stehen und filtriert ab; Rohausbeute 11,7 gr. Aus Eisessig umkrystallisiert farblose Nadeln vom Smp. 195—197°. Leicht löslich in Chloroform, noch gut in Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Benzin.

[1]) *Landsberger*, B. **31**, 2880 (1898).

[2]) Das Dichlorid wurde von *P. Pfeiffer* (B. **45**, 1824 (1912)) erhalten und daraus eine Molekel Chlorwasserstoff abgespalten; doch sind die Ausbeuten gering.

[3]) B. **41**, 2296 (1908).

0,1997 gr Subst. gaben 0,3224 gr CO_2 und 0,0479 gr H_2O
0,1833 gr Subst. gaben 0,1685 gr AgBr

$C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$	Ber. C 43,89	H 2,46	Br 39,00%
	Gef. „ 44,03	„ 2,68	„ 39,12%

Einwirkung von Basen: 1. 3 gr Dibromid wurden mit 6 cm³ Pyridin 25 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert. Das Produkt war reines Cyannitrostilben; es war also Brom als solches abgespalten worden.

2. Ein Versuch, das Dibromid mit Natriumalkoholat zu behandeln, ergab nur harzige Produkte.

3. 1 gr Dibromid mit 60 cm³ Alkohol und 5 cm³ einer 20-proz. Kaliumcarbonatlösung drei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, ergab Cyannitrostilben, indem das abgespaltene Brom einen Teil des Alkohols zu Aldehyd oxydierte.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Ausarbeitung einer präparativ verwendbaren Darstellungsmethode von Hydrodiphtal-lactonsäure und Stilben-o-o′-dicarbonsäure aus Phtalsäureanhydrid über Diphtalyl-lactonsäure.
2. Charakterisierung der Diphtalyl-lactonsäure durch das 1-Phtalido-3-phenyl-phtalazon.
3. Charakterisierung der Hydrodiphtal-lactonsäure durch:
   a) den Methylester;
   b) den Aethylester;
   c) das Säurechlorid;
   d) das Säureamid.
4. Identifizierung des bei der Darstellung der Hydrodiphtal-lactonsäure erhaltenen Nebenproduktes mit Hydrodiphtalyl.
5. Darstellung folgender Derivate der Stilben-o-o′-dicarbonsäure:
   a) Dimethylester;
   b) Diäthylester;
   c) Monoäthylester;
   d) Diamylester;
   e) Diphenylester;
   f) Säurechlorid;
   g) Säureamid;
   h) Dianilid (nebst einem Nebenprodukt $C_{16}H_9O_2Cl$ vom Smp. 203°);
   i) Di-methylanilid (nebst einem Nebenprodukt $C_{23}H_{17}O_2N$ vom Smp. 196°, möglicherweise β-Phenyl-indon-o-carbonsäure-methylanilid);
   k) Di-p-brom-methylanilid.
6. Bromierung des Natriumsalzes der Stilben-o-o′-dicarbonsäure führt zu Hydrodiphtalyl.
7. Aufklärung einiger zweifelhafter Literaturstellen über Hydrodiphtalyl.
8. Darstellung des Methyl- und Aethyl-esters einer Chlorhydrodiphtal-lactonsäure.

9. Durch Abspaltung von einem Mol. Chlorwasserstoff aus Chlor-hydrodiphtal-lactonsäure-methylester bildet sich Benzalphtalid-o-carbonsäure-methylester.
10. Darstellung seines Dibromids, des Methylesters der Dibrom-hydro-diphtal-lactonsäure.
11. Darstellung des Methylesters einer Brom-hydrodiphtal-lactonsäure.
12. Gewinnung eines konstitutionell noch nicht aufgeklärten Körpers $C_{17}H_{12}O_4$ vom Smp. 300—305° aus 8. und 11.; Überführung dieses Körpers in eine Säure $C_{16}H_{12}O_5$ vom Smp. 275—277°.
13. Darstellung der Dibromide des Stilben-o-o′-dicarbonsäure-dimethyl-esters, -diäthylesters und -diphenylesters.
14. Tertiäre Basen entziehen den Stilben-dicarbonsäure-ester-dibromiden Brom und nicht Bromwasserstoff. (Regel von Pfeiffer.)
15. Die Einwirkung von Alkalien auf das Stilbendicarbonsäure-dimethyl-ester-dibromid führt zu einer neuen Darstellungsmethode von Desoxybenzoin-o-o′-dicarbonsäure.
16. Ausarbeitung einer präparativ brauchbaren Darstellungsmethode für Desoxybenzoin-o-o′-dicarbonsäure aus Chlor-hydrodiphtal-lacton-säure-methylester.
17. Charakterisierung der Desoxybenzoin-o-o′-dicarbonsäure durch:
    a) 1-Benzyl-o-carbonsäure-3-phenyl-phtalazon;
    b) 1-Benzyl-o-carbonsäure-3-carbamid-phtalazon.
18. Kritische Durchsicht aller Literaturangaben über Desoxybenzoin-o-o′-dicarbonsäure und Identifizierung meiner Säure mit den früheren Präparaten.
19. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Desoxybenzoin-o-o′-dicarbonsäure führt zur Benzalphtalid-o-carbonsäure.
20. Zahlreiche Chlorierungsversuche mit dem Stilben-o-o′-dicarbonsäure-diamylester, -diphenylester, -di-methylanilid und -di-p-brommethyl-anilid führen nicht zu krystallisierbaren Produkten.
21. Darstellung eines μ-μ'-Dichlorstilben-o-o′-dicarbonsäure-dimethyl-esters durch Chlorierung des Säurechlorids der Stilben-o-o′-dicarbon-säure.
22. Verbesserung der Nitrierungsmethode zur Darstellung von p-Nitro-o-cyan-toluol.
23. Darstellung eines p-Nitro-o-cyan-stilben-dibromids und Untersuchung seines Verhaltens gegen Pyridin und Alkalien.

VITA

von *Robert Ernest Meyer* von Kirchdorf (Bern).

Am 10. Februar 1898 wurde ich zu Basel als Sohn des Gärtners Wilhelm Albert Meyer († 1902) und der Mathilde Stüssy geboren. Nach Absolvierung des üblichen Bildungsganges erwarb ich im Herbst 1916 an der Basler Obern Realschule das Maturitätszeugnis.

Vom Winter-Semester 1916/17 bis zum Winter-Semester 1921/22 besuchte ich an der Universität Basel Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren Bernoulli, Fichter, Hagenbach, Hecke, Kreis, Ruggli, Rupe, Schmidt, Senn und Zickendraht.

Zu Neujahr 1919 bestand ich das anorganische, im Frühjahr 1920 das organisch-chemische Vorexamen und wendete mich dann im Sommer 1920 unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. Paul Ruggli der Ausarbeitung meiner Dissertation zu, die zu Ende des Jahres 1921 abgeschlossen wurde.

Zum Schluss macht es mir eine besondere Freude, allen meinen verehrten Lehrern für ihr mir stets bewiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.